

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

PCT

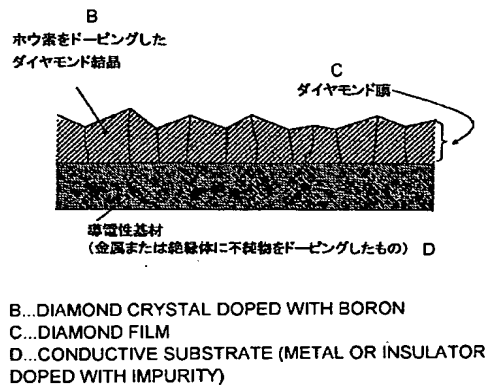
(10) 国際公開番号  
WO 2005/014887 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C25B 11/12, C02F 1/461 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/011522 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小樽 直明 (OGURE, Naoaki) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 11 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 辻村 学 (TSUJIMURA, Manabu) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 11 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 8 月 4 日 (04.08.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-289865 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP (74) 代理人: 大野 聖二, 外(OHNO, Seiji et al.); 〒1006036 東京都千代田区麹町3丁目2番5号 麹町ビル36階  
特願2003-322044 2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003) JP 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).  
特願2003-328678 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) JP

/続葉有/

(54) Title: SUBMERGED ELECTRODE AND MATERIAL THEREOF

(54) 発明の名称: 液中電極およびその材料



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an electrode that is stable in liquid and is capable of treating a large volume of liquid and a small electrode that is capable of treating a large volume of liquid at high speed; provide a liquid treating apparatus and method of liquid treatment in which the electrode is used; provide an electrode material being resistant to damaging by thermal stress; and provide an electrode, liquid treating apparatus and method of liquid treatment in which the electrode material is used. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An electrode of configuration resulting from first coating solid pieces of 5 to 60 mm size with conductive diamond, supporting them on supports and bringing the same into contact with each other so as to realize current passage as a whole is used in various electrochemical treatments. Also, use is made of an electrode comprising conductive substrate (1), coating layer (2) covering the conductive substrate and conductive diamond particles (3) immobilized on the coating layer characterized in that part of each of the conductive diamond particles is in contact with the conductive substrate while another part thereof is exposed on the surface of the coating layer. Further, use is made of an electrode material comprising a columnar or tubular substrate having its whole side surface coated with conductive diamond.

(57) 要約: (課題) 液中においても安定で、大容量の液体の処理を行うことのできる電極を提供する。また、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極を提供する。また、その電極を用いた液体処理装置および液体処理方法を提供する。さらに、熱応力によって損傷を受けにくい電極材料、およびその電極材料を用いた電極、液体処理装置、液体処理方法を提供

/続葉有/

WO 2005/014887 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

する。(解決手段) 大きさが5～60mmの固体片に予め導電性ダイヤモンドを被覆しておき、これを支持体で支持し、互いに接触させて全体としての通電性を実現する形態の電極を、種々の電気化学的処理に利用する。また、(1) 導電性基材、(2) 導電性基材を被覆する被覆層、(3) 被覆層に固定させた導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極を用いる。さらに、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料を用いる。

## 明細書

## 液中電極およびその材料

技術分野

5      本発明は、導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料に関する。より詳しくは、大きさが5～60mmの固体片を導電性ダイヤモンドで被覆し、これらの固体片を互いに接触させた電極材料集合体、およびこれを用いた電極に関する。

また、本発明は、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させ、固定したことを特徴とする電極およびその製造方法、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法に関する。

また、本発明は、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料、およびそれを備えた電極、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法に関する。

15   背景技術

導電性ダイヤモンドを基材表面に膜状に堆積して電極とし、これに通電することによって液中で電気分解を起こし、液を変質することが行われている。これは、導電性ダイヤモンドを電極として用いた場合、水の電気分解を起こすまでの下限電圧を他の電極より著しく高くとれるという性質（広い電位窓）があることに起因している。

導電性ダイヤモンドを電極として、液中で電気化学反応を起こすことの特徴は、以下の5点に要約される。即ち、（1）電位窓が広い、（2）バックグラウンド電流が小さい、（3）物理的、化学的に安定である、（4）酸化還元系に対して電子移動度が低い、（5）電極反応の選択性がある、という特徴を有する（非特許文献1～3参照）。

これらの中で（1）については、このダイヤモンドがいわゆるsp<sup>3</sup>カーボンで形成されており、表面の化学種の吸着サイトが著しく少ないことに起因する。このため、水の電気分解の電極として用いるときに生じる過電圧が、水素で1.0V、酸素で1.2Vと高く、電位窓全体では3.5Vにもなるという極めて大

きな特徴を有する。例えば、非特許文献2には、他の電極材料と比べた場合のダイヤモンド電極の広い電位窓が示されている。即ち、この電位窓は、例えば白金電極を用いた場合は1.6～2.2V、グラッシーカーボン電極を用いた場合は約2.8Vであるのに対して、ダイヤモンド電極の場合は3.2～3.5Vである。

また、(2)については、このダイヤモンドが通常の導電材料と比べてはるかに半導体に近い特性を持ち、表面官能基が少ない構造を有しているので、表面の電気二重層容量が数 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ と、グラッシーカーボンより2桁も少ない値となっていることに起因する。これは、電気二重層を形成するためのキャリアを電極表面に移動するのに必要な電流密度によって、バックグラウンド電流密度が影響されることによるものである。その結果、高い信号電流/バックグラウンド電流比を得られるので、導電性ダイヤモンドを用いた電極は、例えば酸化還元物質の高感度なセンサや、水溶液中に含まれている金属、生態系物質の微量センサの電極となりうる。

また、(5)については、ダイヤモンド電極を用いると、水の酸化や還元が抑制される反面、溶質の酸化還元反応が極めて容易に起こるという選択反応性を有するので、この電極は、センサや液処理、液改質等への有用性が高い。そして、特許文献1には、導電性ダイヤモンドを含む陽極を用いて、溶液を電気分解して溶質を酸化する廃水溶質の処理方法が記載されている。

さらに、ダイヤモンド被覆にP型不純物であるホウ素(B)をドーピングし、そのドーピング量を変えることによって、比抵抗を自由に変化させることができる。CVDダイヤモンド被覆の最大許容濃度の $10^4\text{ppm}$ 程度までホウ素をドーピングすることによって、比抵抗を $10^4\mu\Omega\text{cm}$ 程度に低減することができる(非特許文献3、4参照)。また、非特許文献2には、ホウ素のドーピング量を変化させたときの電位窓の変化の例として、 $0.1\text{mol/l}$ の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中において、ホウ素導入量が $10^2\text{ppm}$ のときに、5.0V以上の特に広い電位窓が得られることが示されている。

しかし、導電性ダイヤモンドを電極として用いて、大容量の液体の電気分解や、液中物質の酸化還元処理、分解等を高効率に行うためには、大面積で欠陥のない

ダイヤモンド表面を確保する必要がある。通常ダイヤモンド被覆電極を作製する場合、図1に示すように導電性基材（金属、または不純物をドーピングした絶縁体）を下地として、この基材表面の少なくとも一部に導電性ダイヤモンドを堆積している。ダイヤモンドによる基材の被覆は、例えば熱フィラメントCVD、マイクロ波CVD等により施工する技術が確立している。そして、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与するために、CVD成膜雰囲気内にホウ素等を含むドーピングガスを導入している。

しかしながら、大面積の基材に欠陥のない健全性の高いダイヤモンド被覆を形成することは非常に難しく、特に浸食性の高い液体中で電極を用いる場合、欠陥の存在による被覆寿命の低下が著しい。

特に、一定以上の面積の基材にダイヤモンド膜をCVD法により被覆すると、基材とダイヤモンドの熱膨張係数が著しく異なることによる熱応力の発生によって、一旦形成したダイヤモンド膜が冷却に伴って損傷してしまうという問題がある。

この欠点を補うために、一枚の被覆面積を小さくしたセグメントを多数張り合わせて電極を構成することや、必要以上に被覆厚を増加することにより、欠陥を起源とする被覆の損傷を抑制し、使用寿命を極力長くするように配慮しているが、本質的な対策とはなっていない。

更に、導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学処理の最大の問題として、電極サイズが不可避免的に大きなものになり、装置設計や製作費用面での困難性に直面する場合が多い。これは、通常の化学プラントのように反応が流体の全域で起こるのと異なり、電極表面に限定された領域で反応を生じ、これを利用するプロセスであることによる。すなわち、電気化学反応の宿命とも言えることに起因している。

上記の問題点を具体例で説明する。例えば、パルプ廃液をダイヤモンド電極による電気分解によって脱色する場合を考える。我々のラボ実験によると、極端な場合として、パルプ廃液（黒液）の原液1Lをダイヤモンド電極処理によって完全に脱色するために必要な電気量は、少なめに見積っても400Ah（極間電圧7.5Vで）が必要となっている。そこで、毎分1Lという低処理速度で脱色操

作するプラントの場合を考え、必要な電力を概算すると、

$$1 \text{ L/min} \times 400 \text{ Ah/L} \times 7.5 \text{ V} = 3 \text{ kWh/min} = 3 \times 3,600 \text{ kWs} / 60 \text{ s} = 180 \text{ kW}$$

という膨大なものとなる。

- 5 以上述べた大電力を消費することに伴って、必然的に電極面積が大形化しやすいという弊害がある。

今、電極面積の必要値としては、電極面での電流密度をソーダ工業等での上限の値  $= 40 \text{ mA/cm}^2$  に設定したとしても、

$$180 \times 10^3 \text{ W} / 7.5 \text{ V} \div (40.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2) = 60 \text{ m}^2$$

- 10 と著しく巨大な面積を必要とする。黒液の原液を完全に脱色するという極端なケースではあるが、毎分わずか 1 L の廃液を処理するのにこのような大きな面積を要することは非常に不都合、かつ不利と言える。

(特許文献 1) 特開平 7-299467 号公報

- (非特許文献 1) 本多謙介、八木一三、藤島昭、触媒、41、4 (1999)  
15 9) P. 264

(非特許文献 2) 本多謙介、清水順也、明電時報、271、2000、No. 2 (2000) P. (29)

(非特許文献 3) 野津他、Electrochemistry、67、4 (1999)

(非特許文献 4) 八木他、表面技術、50、6 (1999)

20

## 発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、液中においても安定で、大容量の液体の処理を行うことのできる電極を提供することにある。

- 25 また、本発明の課題は、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極、さらにその電極を用いた液体処理装置、液体処理方法、を提供することにある。

また、本発明の課題は、熱応力によって損傷を受けにくい電極材料、およびその電極材料を用いた電極、液体処理装置、液体処理方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、特定の固体片にダイヤモンドを被覆した電極材料、およびこれらの電極材料を互いに接触させた電極材料集合体、さらにこれらの電極材料集合体を支持体で支持した電極を用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

また、本発明者らは、従来汎用されている膜状ダイヤモンドを平板基材上に堆積する方法とは異なり、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させ、固定することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

また、本発明者らは、従来汎用されている平板基材上に膜状ダイヤモンドを堆積する方法とは異なり、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、大きさが5～60mmの固体片を、導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料である。

また、本発明は、上記の2以上の電極材料を含む電極材料集合体であって、1の電極材料が少なくとも1つの他の電極材料に接触する電極材料集合体である。

さらに、本発明は、上記電極材料集合体を備えた電極である。

また、本発明は、上記電極材料集合体を、支持体で支持した電極である。

また、本発明は、(1)導電性基材、(2)導電性基材を被覆する被覆層、(3)被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極である。

また、本発明は、上記電極を備えた、液体処理装置である。

さらに、本発明は、上記電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法である。

また、本発明は、(1)導電性材料に被覆層を形成する工程、(2)被覆層に導電性ダイヤモンド粒子を載置する工程、(3)導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、(4)被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、を含む、電極の製造方法である。

さらに、本発明は、(1) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、(2) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、(3) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、を含む、電極の製造方法である。

- 5      また、本発明は、柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料である。

また、本発明は、上記電極材料を含む電極材料集合体であって、1の電極材料が少なくとも1つの他の電極材料に電氣的に接触する、電極材料集合体である。

- 10      さらに、本発明は、上記電極材料および／または電極材料集合体を備えた電極である。

また、本発明は、上記電極を備えた、液体処理装置である。

さらに、本発明は、上記電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法である。

(発明の効果)

- 15      本発明の電極材料、電極材料集合体は、溶液中の溶質の酸化還元反応等に極めて有用な特性を有し、また本発明の電極は、センサ、液処理、改質等のための電極として利用できる。

- 20      また、本発明によれば、大容量の液体の処理を高速で行うことのできる小型の電極を得ることができる。さらに、本発明の電極を備えた液体処理装置を用いることにより、小型で高性能な処理装置を提供できる。また、本発明の液体処理方法を用いることにより、大容量の液体を高速で処理することができる。

また、本発明によれば、高温のプロセスにより導電性ダイヤモンド膜を形成した後、室温まで冷却しても、熱応力による損傷を受けにくい電極材料を得ることができる。

25

#### 図面の簡単な説明

図1は、基材への導電性ダイヤモンド被覆を示す概念図である。基材への導電性ダイヤモンド成膜(概念図)。

図2は、熱フィラメントCVD装置によるダイヤモンド被覆を示す図である。

熱フィラメント CVD 装置による成膜。

図 3 は、本発明の電極の例である。固体片を集合することによって作製した陽極（本発明）。

図 4 は、本発明の電極の例である。電極の形状と配置（寸法単位 mm）。

- 5 図 5 は、通電時間による色度の変化を示す図である。電極形状の違いによる色度率の経時変化（陽極面での電流密度  $50 \text{ mA/cm}^2$  一定）。

図 6 は、本発明の電極を示す図である。導電性ダイヤモンド粒子の基材表面への接触・固定により、製造した液中電極。

- 10 図 7 は、本発明の電極の製造フローの一例を示す図である。熱可塑性接着剤による導電性ダイヤモンド粒子の基材表面への接触・固定手順。

図 8 は、本発明の電極を示す図である。ダイヤモンド粒子と接着剤の被覆層がかみ合うことによる導電性ダイヤモンド粒子の固定（概念図）。

図 9 は、本発明の電極と、ダイヤモンド膜電極との比較を示す図である。電極表面の状況。（a）導電性ダイヤモンド粒子を密に基材に接触・固定（本発明）。

- 15 （b）導電性ダイヤモンドを基材上に膜状に堆積（比較例 3）。

図 10 は、本発明の液体の処理方法のプロセスフローを示す図である。実験装置のプロセスフロー系統。

図 11 は、本発明の電極材料の形状を示す図である。細長い円柱状の基材周囲をダイヤモンド膜で被覆。

- 20 図 12 は、円筒の内外径比と周方向の熱応力を示す図である。円筒の内外径比（ $r_1/r_2$ ）と周方向の熱応力（ $\sigma_t$ ）（内周上）。

図 13 は、平板の電極を示す図である。厚さに対して直角方向に長いダイヤモンド膜。

- 25 図 14 は、膜厚の経時変化を示す図である。廃液処理に於ける、導電性ダイヤモンド膜電極（本発明による）の供用時間に伴う膜厚変化（初期膜厚さ変化）。

図 15 は、脱色の状況を示す図である。凝縮槽オーバフロー水の電気化学処理による脱色の状況。

図 16 は、（a）本発明および（b）比較例の電極を示す図である。電極の形状（単位 mm）。（a）丸棒（本発明）。（b）平板（比較例）。

図17は、本発明の電極と平板電極との加速条件での経時的膜厚減少の比較を示す図である。電極形状による膜厚の経時的減少挙動の比較（加速試験）

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明では、比較的平坦性のある基材上にダイヤモンド被覆を形成する従来法とは異なり、大きさが5～60mmの固体片に予め導電性ダイヤモンドを被覆しておき、これを支持体で支持し、互いに接触させて全体としての通電性を実現する形態の電極を、種々の電気化学的処理に利用するものである。

- 10 本発明に用いる固体片の形状としては、ダイヤモンドを被覆できるものであれば特に制限はないが、例えば、粒子状、ビーズ状、球状、角状のような塊状物、または、繊維状、紐状、網状、索状、棒状のような線状物（細長いもの）等を挙げることができる。

- 15 本発明に用いる固体片の大きさは、5～60mmである。固体片の大きさが5mm未満では、目的とする液体の活発な通過が妨げられ、固体片周囲の流動が停滞し、固体片付近の液組成が局所的な濃度不均一を生じて処理効率が低下する場合がある。また、固体片の大きさが60mmを超えると、電極としての接液面積

が減少し、所定の液処理の効率、速度が低下する場合がある。

そして、本発明において固体片の大きさとは、固体片が粒子状、ビーズ状、球状のように球形に近い物であればその直径を意味し、角状やその他の塊状物であれば、その最大の長さを意味する。また、本発明において固体片の大きさとは、  
5 固体片が繊維状、紐状、網状、索状、棒状のような線状物（細長いもの）であれば、長手方向の最大の長さを意味する。したがって、例えば、繊維状の固体片の場合、その直径が5 mm未満であっても、長さが5～60 mmであれば、固体片として本発明に用いることができる。

本発明に用いる固体片の材質としては、ダイヤモンドを被覆できるものであれば特に制限はないが、例えば、モリブデン、ニオブ、イリジウム、レニウム、タンタル、タングステン、シリコン等を挙げることができる。この中でも、モリブデンおよびニオブを、好ましい例として挙げることができる。  
10

本発明において、固体片を用いた電極材料のダイヤモンド被覆の厚さとしては、2～20  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。2  $\mu\text{m}$ 未満では、被覆に欠陥が存在する場合、その影響を著しく受けやすくなる場合があり、20  $\mu\text{m}$ を超えると被覆に長時間を要し、そのための費用が高くなり、欠陥の影響を抑える効果がその被覆の費用に比べて少なくなる場合がある。  
15

本発明の電極材料を製造する方法としては、固体片をダイヤモンドにより被覆できる方法であれば特に制限はない。例えば、図2に示すように、熱フィラメントCVD装置のサセプタ上に固体片を載置し、CVD操作を行うことによりダイヤモンドで被覆された固体片を得ることができる。なお、この場合の固体片の材質としては、CVD実行の際の高温に耐えるものが用いられる。  
20

本発明の電極材料を製造する他の方法としては、例えばマイクロ波プラズマCVD法を用いることができる。この場合の一般的なダイヤモンドの被覆条件の例を、表1に示す。この条件により、被覆速度が0.1～10  $\mu\text{m}/\text{h}$ でダイヤモンドを容易に被覆することができる。  
25

表1. マイクロ波プラズマCVD法による一般的な  
ダイヤモンド成膜条件

基板温度	600～900℃
メタン濃度	0.1～10% (水素希釈)
圧力	20～120Torr
マイクロ波電力	0.3～5kW
ドーピングガス種 (P型)	ダイボラン B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

本発明の電極材料集合体は、上記の電極材料同士を電氣的に接触させることにより形成される。接触の方法としては、電極材料間で電流が流れるものであれば特に制限はないが、例えば、支持体で電極材料を支持し、電極材料同士を直接接  
5 触させる方法、あるいは、電極材料同士を互いに編み込むこと、または絡ませること等により、電極材料同士を直接接触させる方法が用いられる。電極材料同士を電氣的に接触させる他の方法としては、電極材料間に他の導電性物質を挿入し、電極材料同士を間接的に接触させる方法がある。挿入する導電性物質としては、導電性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、金属や導電性高分子材  
10 料、導電性接着剤、導電性セラミック、炭素等を挙げることができる。そして、接着剤等を介して電極材料同士を接着した場合は、電極材料集合体をそのまま電極として用いることもできる。なお、ここで挿入する導電性物質としては、電極使用時の接液による劣化・損傷の少ないものが好ましい。

本発明に用いる支持体の形状としては、複数の電極材料を支持して電極材料集  
15 合体を形成するか、または電極材料集合体を支持できるものであれば特に制限はないが、通常は円筒状若しくは中空の角柱状のものが用いられる。そして、その壁面、底面および／または上面は、網目状であることが好ましい。網目状とすることにより、液中において電極材料集合体周辺を液が活発に通過できるようになる。網目のサイズは、用いる電極そのものの大きさや液の性質に応じて適宜決定  
20 されるが、通常5～20mm程度のものが用いられる。

また、本発明に用いる支持体の材質としては、導電性、絶縁性のいずれのものも使用できるが、導電性であるものが好ましく、例えば、チタン、金等を挙げることができる。

次に、図3に本発明の電極の配設例を示す。図3では、固体片の表面を導電性ダイヤモンドで被覆して電極材料とし、これを複数接触させ電極材料集合体とし、さらにこれらを導電性の支持体で支持して電極としている。なお、この例では、本発明の電極を陽極として使用している。前述のようにダイヤモンド被覆にはP型不純物元素をドーピングしているため、ダイヤモンド膜は導電性を有している。また、各電極材料の固体片は、互いに隣接するもの同士が弾性的に接触しているため、支持体からの電流をそのまま伝導することができ、液の電気化学処理に使用することができる。大面積に連続した膜を被覆するのとは異なり、このように被覆することにより、欠陥のない小面積の連続被覆の集合体を容易に作製することができる。

また、固体片を複数集めて相互に接触するように保持することによって、必要十分な接液面積を獲得することができる。

また、本発明の電極の他の例は、上述のように、(1)導電性基材、(2)導電性基材を被覆する被覆層、(3)被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とするものである。図6に、本発明の電極の一例を断面図として示す。

ここで、本発明に用いる導電性基材としては、導電性を有し、導電性ダイヤモンド粒子を接触させ、固定できるものであれば特に制限はないが、金、チタン等の金属；導電性のプラスチック、ゴム等の導電性有機高分子材料；導電性のセラミックス、ガラス、炭素等の導電性無機材料；を挙げることができ、中でも金属が、組み立て作業等の観点から好ましい。

本発明に用いる導電性ダイヤモンド粒子としては、導電性を有するダイヤモンドであれば特に制限なく用いることができる。

本発明に用いる導電性ダイヤモンド粒子の大きさとしては、導電性基材に接触させ、固定できるものであれば特に制限はないが、例えば、平均粒径で1～90

0  $\mu\text{m}$ 程度のものを挙げることができる。

ここで、ダイヤモンド粒子の一般的な製造法を大別すると、高圧合成法と低圧合成法（気相成長法）の二つの手段があるが、導電性を付与するために不純物元素のドーピングを実施しやすい低圧合成法が好ましい。即ち、低圧合成法の利点として、ガス原料中に所望の不純物を含むガスを配合することによって、生成するダイヤモンド中に不純物元素をドーピングすることが容易に出来る。これによって、本来絶縁体であるダイヤモンドに導電性を付与することが可能となる。ここで、ドーピングする不純物元素としては、ホウ素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス等を挙げることができ、例えば、P型の導電体を作製する場合は、ホウ素が特に好ましい。また、ドーピングする割合としては、ダイヤモンドに導電性を付与できるものであれば特に制限はないが、例えばホウ素の場合は、ダイヤモンドに対して数千～10,000 ppmドーピングすることが好ましい。そして、導電性が付与されたダイヤモンドの導電率は、用いる電極の特性に応じて適宜決定されるが、例えば、7,000～20,000 S/mのものを挙げるができる。なお、超高圧法で導電性ダイヤモンド粒子を作製し、これによって工業電解用電極の製造を行った例も知られている（例えば、[http://www.jst.go.jp/giten/announce/result/res-11/res\\_11\\_139.pdf](http://www.jst.go.jp/giten/announce/result/res-11/res_11_139.pdf)を参照のこと）。

なお、低圧合成法では、例えばメタンと水素の混合ガスを原料として、例えば、圧力20～50 Torr、基板温度900℃で基板状へのダイヤモンド膜の形成を行うことができる。また、低圧合成法では、一般的にダイヤモンド膜の合成と、一旦生成したダイヤモンドが水素ラジカルの作用でエッチングされ元の炭化水素状態に戻ってしまう反応が同時に生じていると考えられる。低圧合成法では水素プラズマの挙動がポイントとなっており、これをダイヤモンドの生成に有効に結び付けるため、気相中に2,000℃以上の高温のフィラメントを設ける熱フィラメントCVDと、マイクロ波を付与するマイクロ波プラズマCVDの2つの方法が工業的に成功している。

そして、低圧合成法によれば、基材上に連続膜を形成出来るだけでなく、本発明で用いる粒子状の導電性ダイヤモンドを製造することが出来る。

例えば、直流プラズマCVD法で5 hの反応を行って、粒径 $\sim 100\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子（双晶）を製造することができる（大塚道夫、澤邊厚仁、「ダイヤモンド薄膜」（1987. 9、産業図書）P131, 132）。そして、供給する原料ガスにジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）のようなドーピングガスを添加することによって、生成するダイヤモンド粒子に不純物元素であるホウ素を導入できることとなる。そして、反応時間を長くすることによりダイヤモンド粒子を大きく成長させることができるため、反応時間を調整することによりダイヤモンドの粒径を変化させることができる。これにより、所望の粒径の導電性ダイヤモンド粒子を製造することができることとなる。

- 10 本発明に用いる被覆層としては、導電性基材を被覆し、導電性ダイヤモンド粒子を固定できるものであれば特に制限はないが、例えば、有機高分子材料、及び／または無機材料から構成されるものを挙げることができる。そして、有機高分子材料としては、プラスチック、ゴム等を挙げることができる。プラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂；等を挙げることができ、この中でも、接着剤として用いられるポリ酢酸ビニル樹脂およびポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂等が好ましい。また、ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等の汎用ゴム；クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化ニトリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ポリエーテル系特殊ゴム等の特殊ゴム；スチレン系、オレフィン系、塩化ビニル系、ウレタン系、エステル系、ポリアミド系の熱可塑性エラストマー；さらに、光硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂；等を挙げることができる。また、無機材料としては、セラミックス、セメント、ガラス等を挙げることがでる。これらの有機高分子材料および
- 15
- 20
- 25

無機材料は、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、無機材料と有機高分子材料との複合材料として用いてもよい。また、被覆層としては、ニッケル等の金属をメッキにより被覆したものでよい。なお、本発明に用いる被覆層は、絶縁材料または導電性ダイヤモンドよりも比抵抗が大きな材料であることが好ましく、金属をメッキした場合は、その表面を絶縁材料または導電性ダイヤモンドよりも比抵抗が大きな材料で被膜することが好ましい。

本発明に用いる被覆層の厚さとしては、固定する導電性ダイヤモンド粒子の粒径に応じて適宜決定されるが、導電性ダイヤモンド粒子を固定でき、且つ被覆層表面に露出できる厚さであればよい。

次に、本発明の電極の製造方法について説明する。本発明の電極は、被覆層が熱可塑性樹脂、熱可塑性接着剤若しくは熱可塑性エラストマー等の場合は、例えば、図7に示すような工程により製造することができる。即ち、例えばポリ酢酸ビニル等の熱可塑性の接着剤を導電性基材上に、定法によるコーティング、ライニング、浸漬、滴下、スピンコート、スプレー、ドクターブレード、焼付け等により一定の厚さに形成し、その上から導電性ダイヤモンド粒子を所望の間隔、密度、パターン状に載置する。この被覆層を所定の温度に昇温することによって、接着剤の粘度が低下するので、ダイヤモンド粒子は接着剤中に沈降していき、導電性基材表面に接触した状態となる。この後、被覆層を降温すれば接着剤が固化して、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定するとともに、導電性基材表面に強固に接着した被覆層を形成することとなる。

ここで、導電性ダイヤモンド粒子にも直接接着剤が接着して、凹凸のある粒子の周囲を被覆層が包囲、埋設する（図8参照）。そして、導電性ダイヤモンド粒子の表面の凹凸が、被覆層とかみ合う状態（アンカー効果と類似の状態）となる結果、導電性ダイヤモンド粒子は導電性基材表面と接触した状態で固定される。

ここで、接着剤の塗布量、及び昇温の程度によって固化後の被覆層の厚さを調整出来ることを利用して、図8に示すように導電性ダイヤモンド粒子のかなりの部分を被覆層の外側に露出させることができる。接着剤は当然のことながら、ポリ酢酸ビニル系に限定する必要はなく、注型用ポリイミドのように常温で液体のもので用いてもよい。

また、被覆層が熱硬化性樹脂の場合は、導電性基材に、例えば常温で液状の熱硬化性樹脂を一定の厚さに形成した後、導電性ダイヤモンド粒子を載置する。このとき、樹脂は未硬化の状態なので、導電性ダイヤモンド粒子はそのまま導電性基材に接触することとなる。そして、被覆層の温度を上昇させて樹脂を硬化させることにより、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定することができる。

さらに、被覆層が光硬化樹脂や電子線硬化樹脂の場合は、導電性基材にこれらの樹脂を一定の厚さに形成した後、導電性ダイヤモンド粒子を載置する。このとき、樹脂が硬化していないため、導電性ダイヤモンド粒子はそのまま導電性基材に接触することとなる。そして、被覆層に光または電子線を照射して樹脂を硬化させることにより、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定することができる。

また、電極の製造方法としては、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に直接載置して、接触させた後に、導電性基材表面に被覆層を形成し、その後、被覆層を硬化させてもよい。

また、本発明の電極を製造する他の方法としては、例えば、CMP（化学機械研摩）装置のドレッサ表面の砥粒固定に用いられる技術を利用するものがある。即ち、導電性基材表面上に直接、またはNiなどにより予備メッキをした後、導電性ダイヤモンド粒子を仮置きし、その後ダイヤモンド粒子の粒径の30～80%の全厚さになるまでNiメッキにより成膜することにより導電性ダイヤモンド粒子を固定する。そして、その表面を絶縁材料により被膜し、最後に表面を軽く研摩することにより、導電性ダイヤモンド粒子の一部を露出させて、本発明の電極とすることができる。なお、導電性ダイヤモンド粒子の固定のための被覆層の形成手段としては、このほかにも、セラミックやセメント、ガラス等の無機物による被覆等の種々の工業的urface被覆法が有効な手段として使用できる。

本発明の電極では、個々の導電性ダイヤモンド粒子は、互いに接触せずに配置されていても、導電性基材とは接触しているので、導電性基材と電氣的に導通状態となる。当然のことながら、導電性ダイヤモンド粒子同士が互いに接触状態にあっても、その電氣的作用は全く変化しない。このため、図6のような液中電極として動作することが可能となる。

本発明の液体処理装置は、廃水処理装置等の通常の液体処理装置の電極を上記

の本発明の電極に置換えることにより得ることができる。そして、本発明の液体処理装置の使用方法も、通常の方法により使用することができる。

また、本発明の液体の処理方法としては、実施例において具体的に説明するが、処理する液体に浸漬した本発明の電極に電流を流すことにより、行うことができる。

以上で述べた本発明の電極によって、導電性ダイヤモンドを電極とした種々の電気化学処理プロセスにおける、電極面積巨大化の弊害を緩和することが可能となる。これを以下の事例を用いて概説する。

例として、長方形の形状の電極基材表面に導電性ダイヤモンドを固定、又は被覆することを検討する。図9（a）は本発明の電極を示しており、長方形板の導電性基材上に直径dの球状の導電性ダイヤモンド粒子を互いに接するように配列している。更に、粒子は接着剤の被覆層内に埋没した部分と露出した部分が夫々等しい体積となるように固定しており、露出部は半球状を呈している。そして、基材の見かけの単位表面積あたりの実質的な接液表面積は次式のようにになる。

$$\frac{1}{d^2} \times \left\{ \frac{1}{2} \times 4\pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \right\} = \frac{\pi}{2}$$

15

一方、図9（b）は、（a）と同じ面積の導電性基材を導電性ダイヤモンド膜で被膜したものを示す。したがって、図9（a）、（b）の実質的な接液面積を比較すると、（a）の方が、 $\pi/2 \approx 1.6$  倍の面積を有していることとなる。即ち、同じ電流密度の電極同しを比べた場合、本発明の電極によれば従来の平坦膜状の電極を用いる場合と比べ、電極サイズ（面積）を1.6分の1程度に小さく出来ることとなる。

また、同一の電極サイズで同じ電流密度を前提とした場合、本発明の電極では、従来法と比べて1.6倍の電力を投入出来るので、目的とする電気化学処理の効率、速度をその分だけ改善することが出来る。

ここで、図9の半球形状に替えて粒子の形態を表面出入りの激しい凹凸状とし、露出部分を相対的に増すことによって、実質的な接液表面積の更なる増大を図る

ことが可能となる。

前述のように、一般に電気化学反応を基本プロセスとした液処理・改質では、反応位置が電極近傍に限定されてしまうので、大容量・高速処理を行う場合、不可避免的に電極の大形化を招きやすい。

- 5     したがって、本発明の方法を利用することによって、電極の大形化を抑制、緩和することの利点は実用上非常に大きい。

次に、本発明の電極材料の他の例に用いる基材について説明する。

- 10    本発明に用いる基材の形状としては、導電性ダイヤモンドを側面に被覆できる柱状または筒状であれば特に制限はなく、円柱状、円筒状のもののほか、その断面が楕円形、多角形のものも含まれるが、円柱状、円筒状のものが好ましい。

本発明に用いる基材の長手方向の長さは、最終的に作製する電極の形状等により適宜決定されるが、通常は、100～3,000mmのものが用いられる。

- 15    また、本発明に用いる基材の断面の大きさとしては、最終的に作製する電極の形状等により適宜決定されるが、通常は、断面積で1～10,000mm<sup>2</sup>のものが用いられる。

本発明に用いる基材の材質としては、ダイヤモンドを被覆できるものであれば特に制限はないが、例えば、モリブデン、ニオブ、イリジウム、レニウム、タンタル、タングステン、不純物を添加したシリコン等を挙げることができる。この中でも、モリブデンおよびニオブを、好ましい例として挙げることができる。

- 20    本発明において、基材を用いた電極材料のダイヤモンド被覆の厚さとしては、電極に使用した場合にその性能を発揮できるものであれば特に制限はないが、通常0.1～20μmであり、好ましくは、0.5～15μm、より好ましくは、1～10μmである。特に、膜厚が0.5μm、さらに1μm以上の場合、後述するように、その使用寿命が飛躍的に長くなる。

- 25    本発明の液体処理装置は、廃水処理装置等の通常の液体処理装置の電極を、上記の本発明の電極に置き換えることにより得ることができる。そして、本発明の液体処理装置は、通常の方法により使用することができる。

また、本発明の液体の処理方法としては、実施例において具体的に説明するが、処理する液体に浸漬した本発明の電極に電流を流すことにより、行うことができ

る。

以上で述べた本発明の電極材料によって、熱応力によるダイヤモンド膜の損傷を緩和することが可能となる。これを以下の事例を用いて概説する。

- 5 基材の一面だけを被覆する通常のダイヤモンド電極と異なり、柱状、又は筒状  
 5 基材の側面周囲を被覆することは、基材とダイヤモンド膜の熱膨張差による膜の  
 損傷を回避する上で飛躍的な効果を奏する。例として、図11に示す細長い円柱  
 状基材の周囲をダイヤモンド膜で被覆したモデルを用いて考察する。

- 図11のような成膜を800℃以上のCVDで行い、これを常温まで冷却した  
 場合を仮定する。本電極を電気化学的处理用を使用する際、基材からダイヤモン  
 10 ド膜に所要の電力を供給するために、基材は導電性を有することが必要となる。  
 そこで、例えば基材の材料を金属とするとその熱膨張率は大略  $1 \times 10^{-5} / \text{deg}$   
 のオーダーとなり、ダイヤモンドの熱膨張率と比べて10倍程度以上の値を呈  
 する。したがって、冷却時には金属基材の方が相対的に大きく収縮する。ここで、  
 前述の熱膨張差をさらに厳しくとらえて、ダイヤモンド円筒の熱収縮性は零で、  
 15 基材だけが冷却に伴って収縮する特性を有するものと仮定する。

ここで、モデルとして、ダイヤモンド膜を薄肉の単一円筒と考え、その内部か  
 ら基材の熱収縮と等価な効果を及ぼす仮想的な負圧を生じたモデルに置換えた  
 と想定し、このときの薄肉円筒に生じる応力を計算する。

- 図11の円筒の内周面に生じる周方向、半径方向、軸方向の応力を夫々  $\sigma_t$ 、  
 20  $\sigma_r$ 、 $\sigma_z$ 、内圧を  $P$  ( $< 0$ ) とすると材料力学の公式から、3つの応力は次式  
 (1) ~ (3) で記述される。

$$\sigma_t = \frac{r_1^2 P}{r_2^2 - r_1^2} \left( \frac{r_2^2}{r_1^2} + 1 \right) \quad (1)$$

$$\sigma_r = -P \quad (2)$$

$$\sigma_z = 0 \quad [\because \text{平面応力問題を仮定}] \quad (3)$$

ここで、 $r_1$ 、 $r_2$ はそれぞれ、検討する円筒の内径、外径（図11）とする。  
後述するが、上式（1）～（3）に於いて、

$$|\sigma_t| \gg |\sigma_r|, |\sigma_z| \quad (4)$$

- 5 が成り立つので、 $\sigma_t$ だけを強度検討の対象とする。そして、円筒の内外径比、  
 $R \equiv r_1 / r_2$ を定義する。

式（1）をRで記述すると次式（5）を得る。

$$\sigma_t = \frac{1+R^2}{1-R^2} P \quad (5)$$

- 一方、円筒の内周での半径方向変位 $u_1$ は、材料力学の公式から次式（6）の  
10 ようになる。

$$u_1 = \frac{Pr_1}{E} \left\{ \frac{1+(r_1/r_2)^2}{1-(r_1/r_2)^2} + \frac{1}{m} \right\} \quad (6)$$

ここで、E、mは夫々、ダイヤモンドの縦弾性係数、ポアソン数を示す。

- 一方、元々存在する基材（円柱）の半径方向変位は、基材の熱膨張係数を $\lambda$ 、  
冷却による温度差を $\Delta T$ ℃とすると、 $r_1 \lambda \Delta T$ となる。これは式（6）の $u_1$   
15 と等しいので次式（7）が成立つ。

$$u_1 = -r_1 \lambda \Delta T \quad (7)$$

式(6)、(7)を等置するとPが求まり、次式(8)が成立つ。

$$-P\left(\frac{1+R^2}{1-R^2} + \frac{1}{m}\right) = E\lambda \Delta T \quad (8)$$

結局、式(5)／式(8)によって周方向応力は次式(9)の形となる。

$$\sigma_t = \frac{-R^2 E \lambda \Delta T \left(-\frac{1}{R^2} + 1\right)}{(1-R^2)\left(\frac{1+R^2}{1-R^2} + \frac{1}{m}\right)}$$

$$\therefore \sigma_t = -\frac{(1+R^2)E\lambda \Delta T}{1+R^2+\frac{1}{m}(1-R^2)} \quad (9)$$

- 5 式(9)によって、円筒の破壊強度を支配する周方向応力は円筒の絶対的な大きさにはよらず、内外径比だけの関数で表示することが出来る。

今、基材の金属種を耐熱金属モリブデン(Mo)とすると、その熱膨張係数 $\lambda$ は、 $\lambda = 5.44 \times 10^{-6} / \text{deg}$ 、であり、ダイヤモンドの縦弾性係数 $E$ と、ポアソン数 $m$ は、夫々、 $E = 500 \text{ GPa} = 5.1 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 、 $m = 5$ である。なお、ダイヤモンド膜の縦弾性係数 $E$ は膜密度によって変化し、大略800～1,200 GPaの範囲に分布する。そして、検討対象のダイヤモンド膜には不純物(ドーピング元素)が大量に含まれ、かつ欠陥を内包することから正確な値の特定は困難だが、ここでは上記の公表文献値より小さく見積り、 $E = 500 \text{ GPa}$ と想定した。

- 15 温度差 $\Delta T = 800^\circ\text{C}$ とすると、内外径比と周方向応力の関係は図12のようになる。図12から明らかなように、 $\sigma_t$ は $R$ の全域にわたって負＝圧縮応力であり、 $r_1/r_2$ が増加するにつれて、その絶対値は単調に増加し、 $r_1/r_2$ が1に近づくにつれて $-2.22 \text{ kgf/mm}^2$ に漸近する。

- 20 図12から、図11の円筒厚さ $t$ が極端に薄くなっても、周方向応力の絶対値が無制限に増すことはないので、本円筒は熱応力に対し強度的に安定している。

また、ダイヤモンドの硬さが7,000～10,000 kgf/mm<sup>2</sup>であり、

その圧縮強さは  $887 \text{ kgf/mm}^2$  (最大  $1,687 \text{ kgf/mm}^2$ ) で、前述の計算による応力の絶対値 ( $\leq 222 \text{ kgf/mm}^2$ ) に比べて、極めて大きいので、膜の強度は十分であり、冷却による熱応力に十分耐えることが出来る。

- 以上の結論は、柱状、又は筒状の基材の周囲全体をダイヤモンド膜が連続的、かつ均一に被覆するという膜形態によって初めて可能となったことである。

したがって、CVDのように高温のプロセスでダイヤモンド膜を形成し、常温まで冷却したとしても、熱応力によって機械的に膜が損傷を受ける恐れは非常に少ない。

- これに対して通常の真直、又は平板状の基材表面にダイヤモンドの薄膜を被覆する場合 (図13) を考えると、金属基材はその大きな熱膨張率のため、冷却時にダイヤモンド膜の主として長手方向に大きな圧縮作用を及ぼす。しかも、本発明の場合と異なり、膜の長手方向に働く圧縮応力が膜自体の挫屈による損傷、剥離を起こしやすいという大きな欠点がある。特に、膜/基材間の密着力が乏しい場合、この傾向が顕著になると考えられる。

- 図13ではモデルとして、長さ  $l$ 、幅  $B$ 、厚さ  $t$  のダイヤモンド薄膜で長方形板の基材を被覆する場合を考える。図13で、冷却によって金属基材が矢印のように長手方向に収縮するので、ダイヤモンド膜には強い圧縮力が働き、基材との密着性が低い場合は、挫屈を生じる。

材料力学の公式による挫屈の限界荷重  $F$  は、次式 (10) となる。

$$F = \frac{4\pi^2 EI}{l^2} \quad (10)$$

20

ここで、 $I$  は膜の断面 2 次モーメントを示す。

式 (10) で剥離方向の曲げを考えると、 $I = B t^3 / 12$  となるので次式 (11) が成立つ。

$$F = \frac{4\pi^2 E B t^3}{12 l^2} \quad (11)$$

- ここで一例として、8インチウエハと同程度の大きさを考えて、図13で $l = 200\text{ mm}$ 、 $B = 50\text{ mm}$ 、 $t = 20\text{ }\mu\text{ m} = 2 \times 10^{-2}\text{ mm}$ 、 $E = 5.1 \times 10^4\text{ kg f/mm}^2$ とし、これらを式(11)に代入すると、 $F = 1.68 \times 10^{-3}\text{ kg f}$ となる。即ち、当然のことながら、限界荷重 $F$ は、極めて小さい値となる。基材の材料を前述と同様 $\text{Mo}$ とし、材料の厚さ $h = 1\text{ mm}$ 、温度差 $\Delta T = 800^\circ\text{C}$ とし、熱収縮による歪を補償するために必要な荷重を $F^*$ とすると、 $F^* = \lambda \Delta T \cdot E_M \cdot h \cdot B$ であり、
- $$F^* \doteq 5.44 \times 10^{-6} / \text{deg} \times 800 \times 3.34 \times 10^4 \times 1 \times 50$$
- $$= 7.268\text{ kg f}$$
- となる。
- 但し、 $E_M$ は $\text{Mo}$ の縦弾性係数で
- $$E_M = 3.27 \times 10^{11}\text{ N/m}^2 = 3.34 \times 10^4\text{ kg f/mm}^2$$
- である。
- したがって、図13の導電性ダイヤモンド膜は、 $\text{Mo}$ 基材の収縮歪と等しい値( $= 800 \times 5.44 \times 10^{-6} \doteq 0.4\%$ )に対応する著しく大きな圧縮力を受けるので、膜の密着力が少しでも弱いところがあれば、そこから挫屈に類似した変形を生じ、剥離や膜自体の損傷を容易に起こすこととなる。また、膜に不均一な応力を生じたまま、液中に浸漬した状態で長期間使用することによって、膜内部への液の浸入や電気化学的な浸食作用を受ける危険性が非常に高くなると推察される。この結果、使用環境で時間の経過に伴って膜の損傷を生じることが危惧される。
- 然るに、本発明の形態をとることによって、前述のように膜の機械的な損傷や長期使用中の液による浸食・劣化の危険性は大幅に低減し、構造健全性は格段に改善される。

### 実施例

- 以下に、実施例を示して本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### (実施例1)

#### <電極材料の製造>

固体片としてモリブデン製の直径 $10\text{ mm}$ の球体を用い、この表面にマイクロ

波プラズマCVDによって、導電性ダイヤモンドを厚さ10  $\mu\text{m}$ になるまで堆積して、電極材料を製造した。なお、ドーパントとしてホウ素を用い、10,000 ppmの割合でダイヤモンドにドーピングして、導電性ダイヤモンドとした。  
(実施例2)

#### 5 <電極材料集合体および電極の製造>

次に、図4に示すように、実施例1で得られた電極材料4個を底面が1辺10 mmの正方形の四角柱状の支持体に充填し、電極とした。なお、上記電極材料は、図4に示すように互いに接触しており、電極材料集合体を形成している。ここで用いた支持体は、チタン製のため導電性を有し、また、網目状の構造により通液性

10 性を有する。

(実施例3)

#### <廃水の浄化試験>

実施例2で製造した電極を用いて、紙パルプ生産工程から排出される廃水の浄化試験を行った。

15 なお、紙パルプ生産工程からの廃液としては、(1)木材中に含まれているリグニンやヘミセルロースを多量に溶解する蒸解廃液、(2)未晒スクリーン廃水、および(3)漂白廃水の3つがあるが、今回は、(3)の漂白廃水を用いた。即ち、クラフトパルプ漂白プラントにおける塩素化段階、およびアルカリ抽出段階から採取した液を各々1:1の容積比で混合したものをサンプル液とした。

20 試験は、図4に示すように、100  $\text{cm}^3$ のサンプル液を液槽に入れ、実施例2で製造した電極を陽極、底面が1辺10 mmの正方形の四角柱状のチタンを陰極とし、50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を常に印加して行った。なお、この50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ は、通常電極の限界電流密度に近い値である。

サンプル液の初期のpHは2.33、色度は3300度、化学的酸素要求量  
25 (COD)は1830  $\text{mg}/\text{l}$ であった。そして、サンプル液の初期の色度を1として、通電時間に対する色度の変化を調べた。結果を図5に示す。

また、比較例として、本発明の電極に替えて、陽極として底面が1辺10 mmの正方形の四角柱状のモリブデンの表面を、厚さ10  $\mu\text{m}$ の導電性ダイヤモンドで被覆した角柱電極を用いた以外は、実施例3と同様の条件にて浄化試験を行っ

た。結果を図5に併せて示す。

図5より、本発明の電極は、角柱状の電極に比べ、含有有機物の分解による脱色が速く進行しており、浄化速度が速いことがわかる。

(実施例4)

#### 5 <電極の製造>

以下の条件で、低圧合成法により平均粒径0.2mmの導電性ダイヤモンド粒子を得た。

即ち、DCプラズマCVD法を用い、基板温度900℃、圧力195 Torrで、水素中に5%のCH<sub>4</sub>、0.3%のB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を含む反応ガスにより、11時間

10 反応させて製造した。

導電性基材として、大きさ100mm×300mmのチタン板を用い、これに被覆層として変性エポキシ樹脂を用い、厚さ30μmで塗布した。これに導電性ダイヤモンド粒子を25個/mm<sup>2</sup>の密度で導電性基材上に載置し、80℃で1時間加温して、導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触、固定させた後、

15 2時間かけて室温まで温度を下げ、電極を得た。

(実施例5)

#### <液体処理装置の作製>

図10に示すプロセスフローを有する液体処理装置を作製した。電極は、実施例4で製造したものを、5枚使用した。

20 (実施例6)

#### <廃水処理>

実施例5で作製した液体処理装置を用いて、廃棄物埋立地での浸出廃水から採取した試供液を酸化処理し、有機物分解・脱色効果を確認した。処理は、電極面での電流密度を公称50mA/cm<sup>2</sup>一定として20時間の連続運転を行った。

25 結果の一例を、表2に示す。比較のため、他の従来法による処理方法である、活性汚泥処理、凝集沈殿処理による結果も併せて示す。

表2より、本発明の電極による処理では、浸出廃水(原水)に対する除去率で見ると、色度、COD、BODで夫々92、74、88%となり、放流水の水質目標を満足するものであった。

さらに、比較例として、同じ電流密度、時間で運転した同一サイズの基材上に平坦膜状の導電性ダイヤモンド（厚さ20 $\mu$ mまで堆積）を形成した電極による処理を行った。表3は表2と同様の条件における、比較を示す。

表3から明らかなように、比較例3による対原水除去率は色度、COD、BODで夫々、74、51、57%と本発明のもの（同順で92、74、88%）に対し、かなり低くなっており、それぞれ80、69、65%しか達成出来ていない。これは前述のように両電極の実質的な接液面積が大幅に異なることに起因すると考えられ、本発明の電極は、実用上明らかに効果が大きいことがわかる。

表2 廃棄物埋立地からの浸出廃水処理の結果

液質の指標	原 水	活性汚泥処理 (比較例 1)	凝集沈殿処理 (比較例 2)	電解処理 (本発明)
pH	8.2	8.5	7.6	7.5
色 度	2,005	2,150	770	155
COD mg/L	460	308	185	121
BOD mg/L	165	33	9	19

表3 ダイヤモンド電極の形態の違いによる廃水処理結果

液質の指標	原 水	粒子固定基板電極 (本発明)	平坦膜状電極 (比較例 3)
pH	8.1	7.5	7.9
色 度	2,000	155	530
COD mg/L	457	121	226
BOD mg/L	162	19	69

10

(実施例7)

#### <電極材料の製造>

直径10mm×長さ300mmのMo製の丸棒を基材として、マイクロ波プラズマCVD法により、厚さ10 $\mu$ mの導電性ダイヤモンドを被覆し、電極材料を得た（図16（a））。この際の反応条件は、基板温度800℃、反応ガスとしてH<sub>2</sub>中2%のCH<sub>4</sub>および0.35%のB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を用い、圧力50 Torr、

15

反応時間 2.5 h で、マイクロ波出力 0.5 kW とした。

(実施例 8)

#### <電極の製造>

- 実施例 7 で得た電極材料を、9 個用い、支持部材によってこれらを集合させ、  
5 電極材料集合体とし、これを電極とした。

(実施例 9)

#### <液体処理装置の作製>

実施例 8 で得た電極を用い、図 10 に示すプロセスフローを有する液体処理装置を作製した。

- 10 (実施例 10)

#### <染色廃水の処理>

実施例 9 で作製した液体処理装置を用い、染色廃水の脱色実験を行った。なお、脱色は、完全な有機物の分解除去とは異なり、溶質の共役二重結合の開裂によって十分その効果が上がることがわかっている。

- 15 図 15 は、本発明による染色廃液の吸光度の経時的な変化の状況を、波長スペクトラムの形で示している。

本実験で用いた染色廃液は、実プラントの凝集槽からのオーバフロー液をサンプリング採取したもの（初期透視度 4.6 以下、COD 365 mg/L、pH 6.9）で、浮遊物を伴って、赤褐色を呈していた。

- 20 本処理では電解操作を最大 30 min まで行っており、これによって廃水の色調は初期の赤褐色から徐々に薄くなり、20 min の処理でほとんど完全に脱色されている。

- 25 なお、図 15 に示す電解処理は、液の単位容積当りの投入電力量を 4 Ah/L とした場合を示している。因に極板間電圧は 8 V 程度になっているので、液量 1 m<sup>3</sup> 当りの積算電力量に換算すると 32 kWh となり、電力料金は 320 円程度と、効率よく脱色されていることがわかる。

(実施例 11)

#### <膜厚の経時的挙動の評価>

寿命評価として、実施例 8 で得た電極に通常値の 20 倍に当る 1 A/cm<sup>2</sup>

の電流密度となる条件（加速条件）で通電し、染色廃水を連続供給して電解処理を行ったときの膜の厚さの減少、及び損傷状況を測定した。

比較例として、本発明の電極に替え、図16（b）に示す厚さ1mm×幅100mm×長さ300mmの長方形の平板からなる電極を3枚、用いた。基材を被覆する導電性ダイヤモンド膜の厚さは、実施例、比較例ともに10 $\mu$ mで、  
5 夫々の電極表面積の合計は、848cm<sup>2</sup>、900cm<sup>2</sup>と、互いにほぼ等しくしている。結果を図17に示す。

図17から明らかなように、本発明の電極では30,000h以上の使用寿命（外挿値）を有すると推測されるのに対し、比較例では減肉が急速に生じており、  
10 しかも1,400hで膜損傷（剥離）を起こしたため、不適と判断される。

（実施例12）

#### <膜厚と使用寿命の測定>

前述のように、本発明によれば膜の厚さが極端に薄くなっても、周方向応力の増加分は小さいので、膜が機械的に損傷する危険性は極めて低い。然しながら発  
15 明者らの実験によって、膜厚が一定以下に薄い場合、液中電極としての膜の使用寿命が短くなる弊害を生じる場合のあることがわかって来た。

具体的には、膜厚が1 $\mu$ m未満、さらに0.5 $\mu$ m未満になると、処理対象の廃液が高濃度の場合や、電流密度の高い場合に、膜の使用寿命が10日程度以下となる場合がある。これは電解液による膜の浸食・劣化、又は活発な電気化学反応によって多量に生じたOHラジカル  
20 の作用による、ダイヤモンド膜自体の酸化反応に起因すると考えられる。図14は、本発明の電極を用いて実施例10と同様の廃液処理を行うにあたり、導電性ダイヤモンドの初期膜厚を0.2 $\mu$ mおよび1 $\mu$ mとしたときの経時的な膜厚減少挙動の比較を示す。

図14で明らかなように、通常の廃液処理条件下で用いた場合、初期膜厚1 $\mu$ m  
25 mのものでは、供試1,000h後でも0.02 $\mu$ m未満の厚さの減少しか観察されない。他方、初期膜厚0.2 $\mu$ mでは、せいぜい700h程度の供用で、全厚さが消耗すると推測され、使用寿命が著しく短くなる。これは、膜の厚さが、必要な限度より薄い結果、成膜時に不可避免的に生じる構造的な欠陥の影響によって直接的に液の浸食（活発に発生するOHラジカルによる攻撃や腐食による損

傷・劣化)を受けることが要因と考えられる。

一方、膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の場合、被覆厚さが十分あることから、欠陥による開口部が、その後の成膜によって被覆・修復されてしまうので、欠陥が閉じた形となる。その結果、供用中の周囲液による浸食を受ける可能性が極端に低下するためと考えられる。そこで膜の最小厚さを、大略  $0.5\ \mu\text{m}$ 、さらに  $1\ \mu\text{m}$  以上にするこ  
5 が好ましい。

## 請求の範囲

1. 大きさが5～60mmの固体片を、導電性ダイヤモンドで被覆した電極材料。
2. 導電性ダイヤモンドの被覆の厚さが2～20 $\mu$ mである、第1項に記載の電極材料。
- 5 3. 固体片が、塊状物または線状物である、第1項または第2項に記載の電極材料。
4. 塊状物が、粒子状、ビーズ状、球状、角状からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、第3項に記載の電極材料。
- 10 5. 線状物が、繊維状、紐状、網状、索状、棒状からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、第3項に記載の電極材料。
6. 固体片が、モリブデン、ニオブ、イリジウム、レニウム、タンタル、タングステン、シリコンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、第1項ないし第5項のいずれかに記載の電極材料。
- 15 7. 第1項ないし第6項のいずれかに記載の2以上の電極材料を含む電極材料集合体であって、1の電極材料が少なくとも1つの他の電極材料に接触する電極材料集合体。
8. 第7項に記載の電極材料集合体を備えた電極。
9. 第7項に記載の電極材料集合体を、支持体で支持した電極。
- 20 10. 支持体が導電性である、第9項に記載の電極。
11. (1) 導電性基材、  
(2) 導電性基材を被覆する被覆層、  
(3) 被覆層に固定された導電性ダイヤモンド粒子、  
を含む電極であって、各々の導電性ダイヤモンド粒子の一部分が導電性基材と接  
25 触するとともに、他の一部分が被覆層表面に露出することを特徴とする電極。
12. 被覆層が、絶縁材料から構成される第11項に記載の電極。
13. 被覆層が、有機高分子材料および／または無機材料から構成される第11項または第12項に記載の電極。
14. 有機高分子材料が、プラスチックおよび／またはゴムである、第13項に

記載の電極。

15. 無機材料が、セラミックス、セメントおよびガラスからなる群より選ばれる少なくとも1種である、第13項または第14項に記載の電極。

5 16. 導電性ダイヤモンド粒子が低圧合成法により製造される、第11項ないし第15項のいずれかに記載の電極。

17. 電極が液体中で用いられる液中電極である、第11項ないし第16項のいずれかに記載の電極。

18. 第11項ないし第17項のいずれかに記載の電極を備えた、液体処理装置。

10 19. 第11項ないし第17項のいずれかに記載の電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法。

20. (1) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、

(2) 被覆層に導電性ダイヤモンド粒子を載置する工程、

(3) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、

(4) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、

15 を含む、電極の製造方法。

21. 被覆層が熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーであり、工程(3)が温度を上昇させることにより実行され、工程(4)が温度を降下させることにより実行される、第20項に記載の方法。

20 22. 被覆層が熱硬化性樹脂であって、工程(4)が温度を上昇させることにより実行される、第20項に記載の方法。

23. (1) 導電性ダイヤモンド粒子を導電性基材に接触させる工程、

(2) 導電性材料表面に被覆層を形成する工程、

(3) 被覆層を硬化させて、導電性ダイヤモンド粒子を被覆層に固定する工程、

を含む、電極の製造方法。

25 24. 被覆層が熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーであり、工程(3)が温度を降下させることにより実行される、第23項に記載の方法。

25. 被覆層が熱硬化性樹脂であって、工程(3)が温度を上昇させることにより実行される、第23項に記載の方法。

26. 柱状または筒状の基材の側面全体を導電性ダイヤモンドで被覆した電極材

料。

27. 導電性ダイヤモンドの厚さが0.5  $\mu\text{m}$ 以上である、第26項に記載の電極材料。

5 28. 導電性ダイヤモンドの厚さが1  $\mu\text{m}$ 以上である、第26項に記載の電極材料。

29. 第26項ないし第28項のいずれかに記載の2以上の電極材料を含む電極材料集合体であって、1の電極材料が少なくとも1つの他の電極材料に電氣的に接触する、電極材料集合体。

10 30. 第26項ないし第28項のいずれかに記載の電極材料および／または第項4に記載の電極材料集合体を備えた電極。

31. 電極が液体中で用いられる液中電極である、第30項に記載の電極。

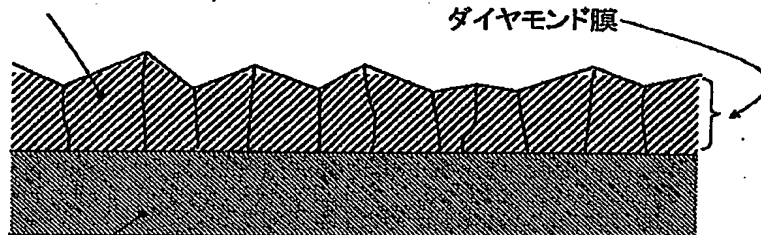
32. 第30項または第31項に記載の電極を備えた、液体処理装置。

33. 第30項または第31項に記載の電極を用いることを特徴とする、液体の処理方法。

1/17

ホウ素をドーピングした  
ダイヤモンド結晶

ダイヤモンド膜



導電性基材  
(金属または絶縁体に不純物をドーピングしたもの)

図1

2/17

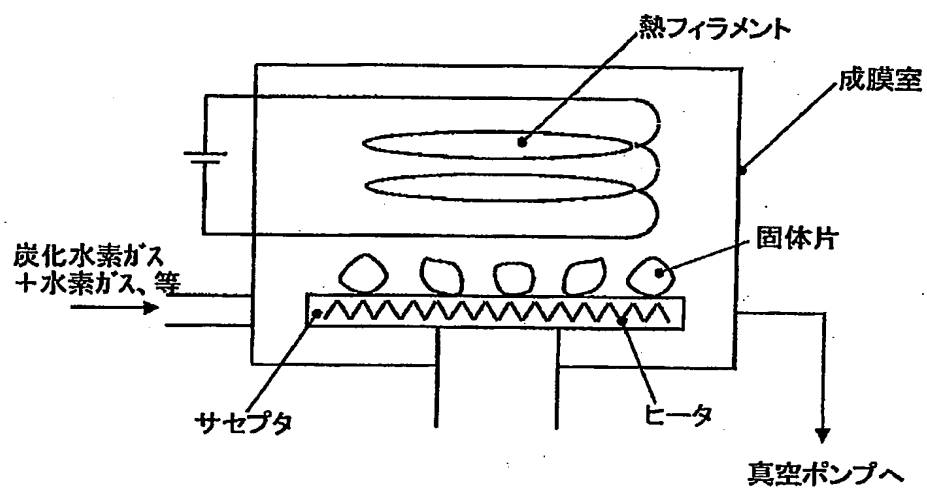


図2

3/17

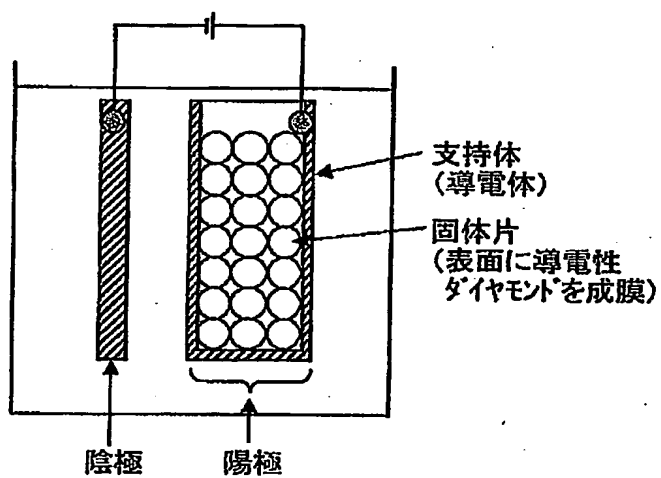


図3

4/17

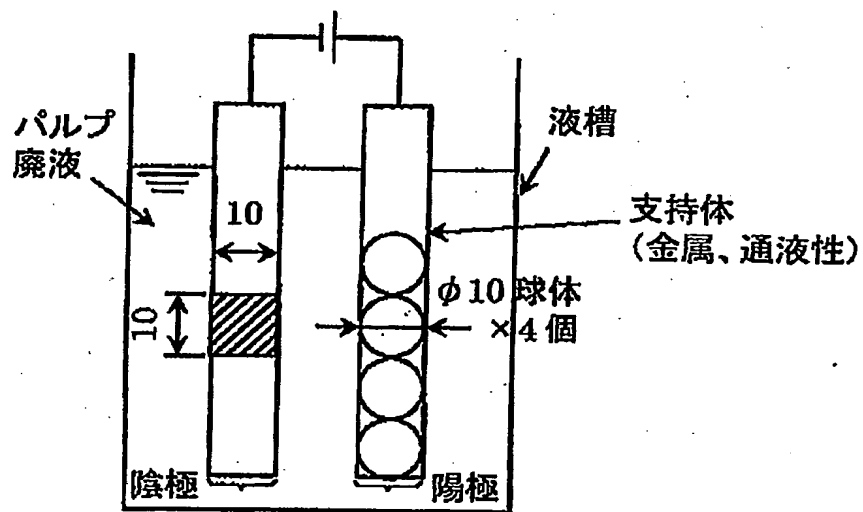


図4

5/17

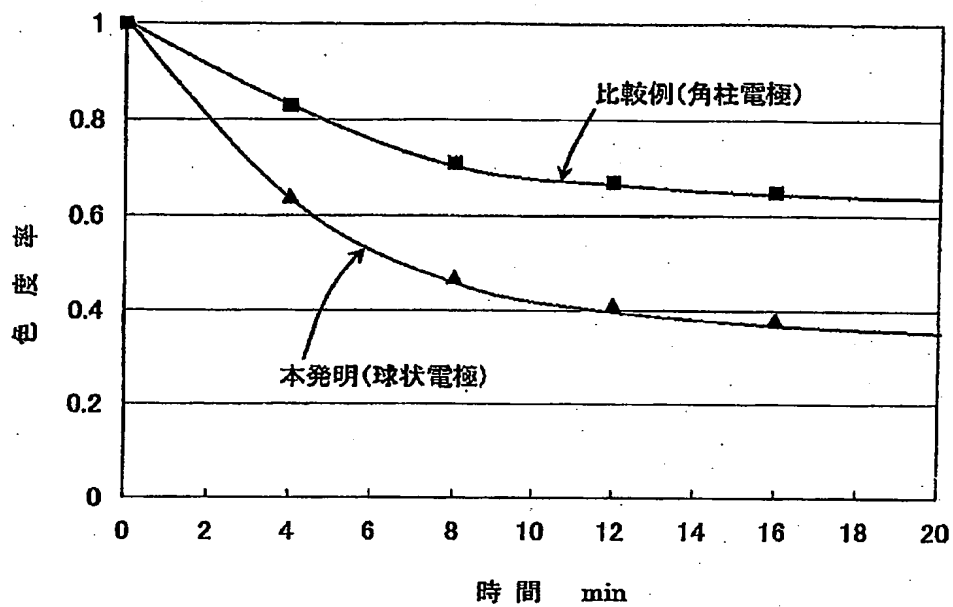


図5

6/17

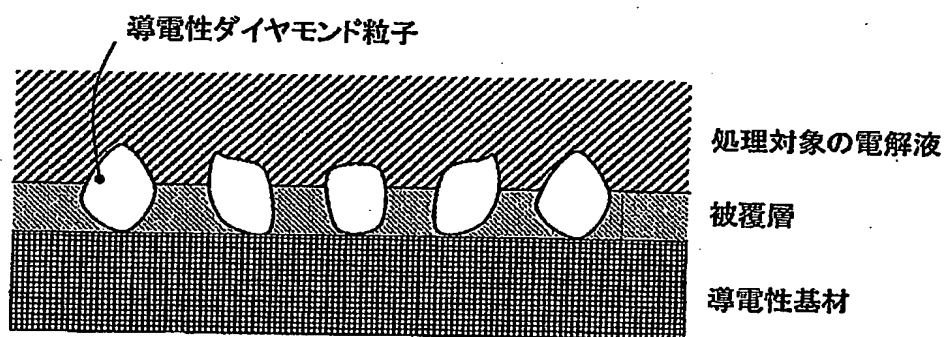


図6

7/17

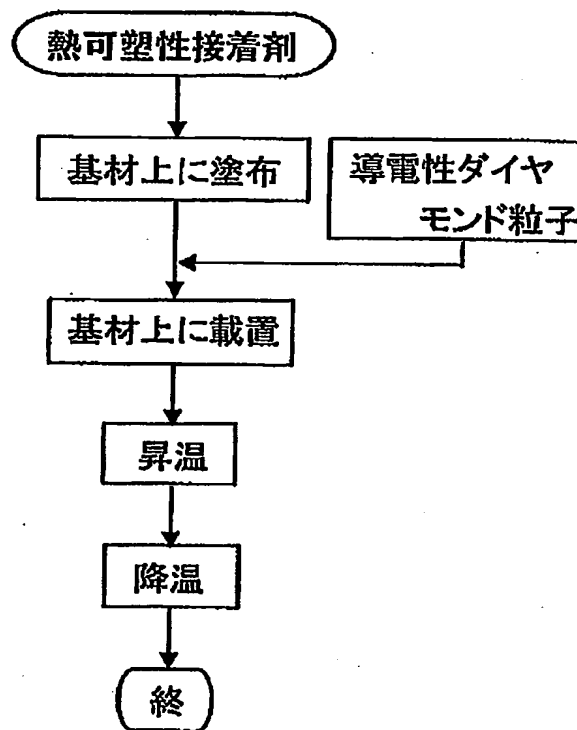


図7

8/17

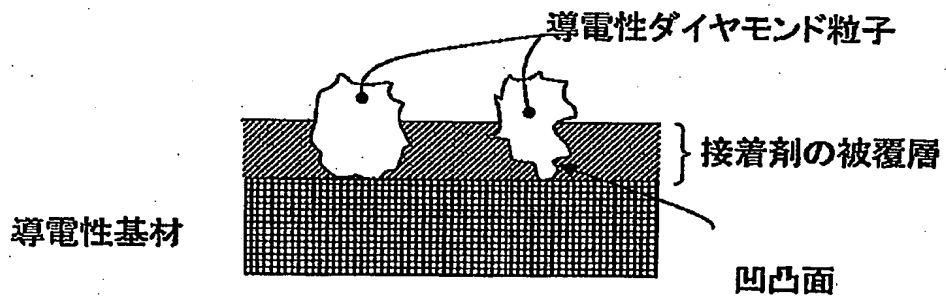


図8

9/17

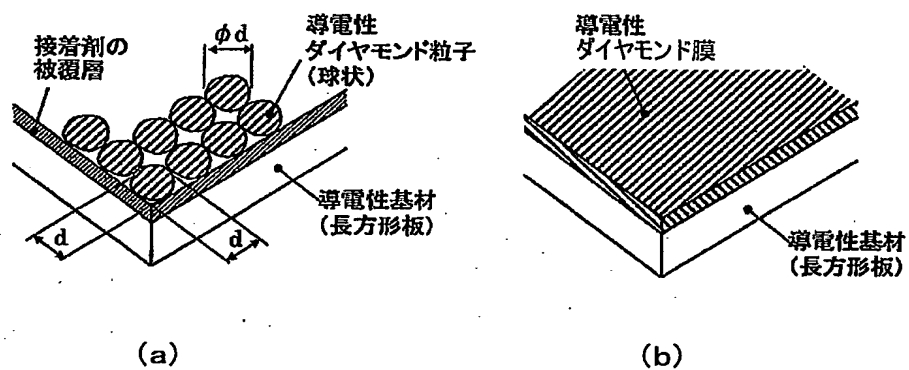


図9

10/17

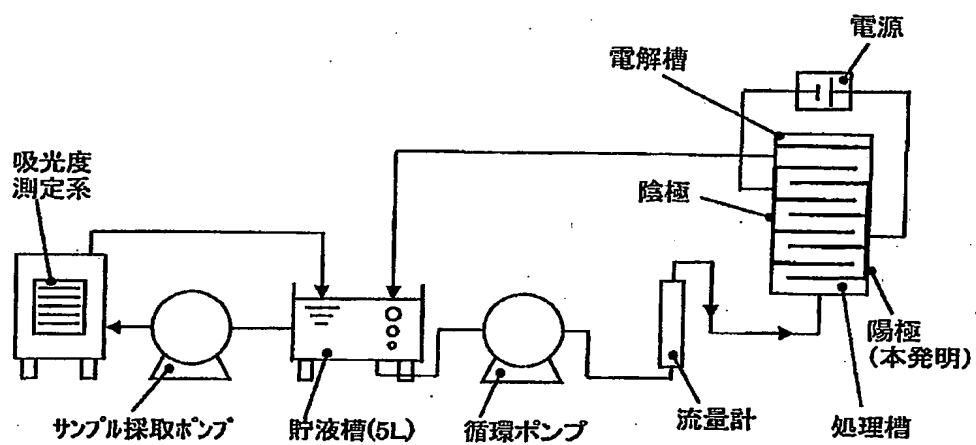


図10

11/17

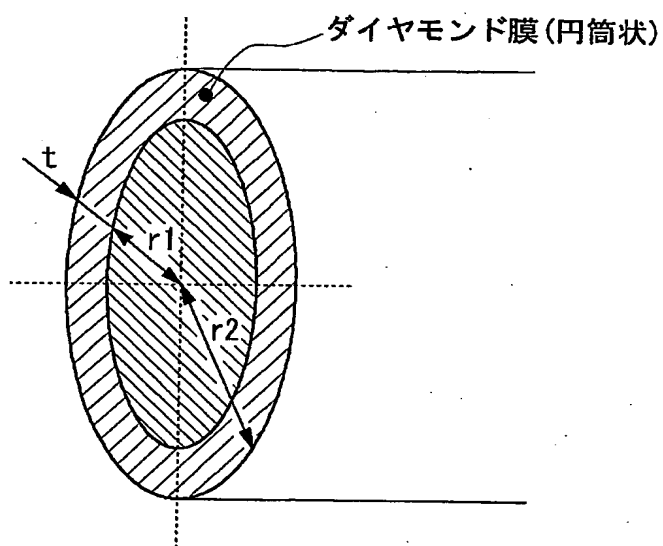


図11

12/17

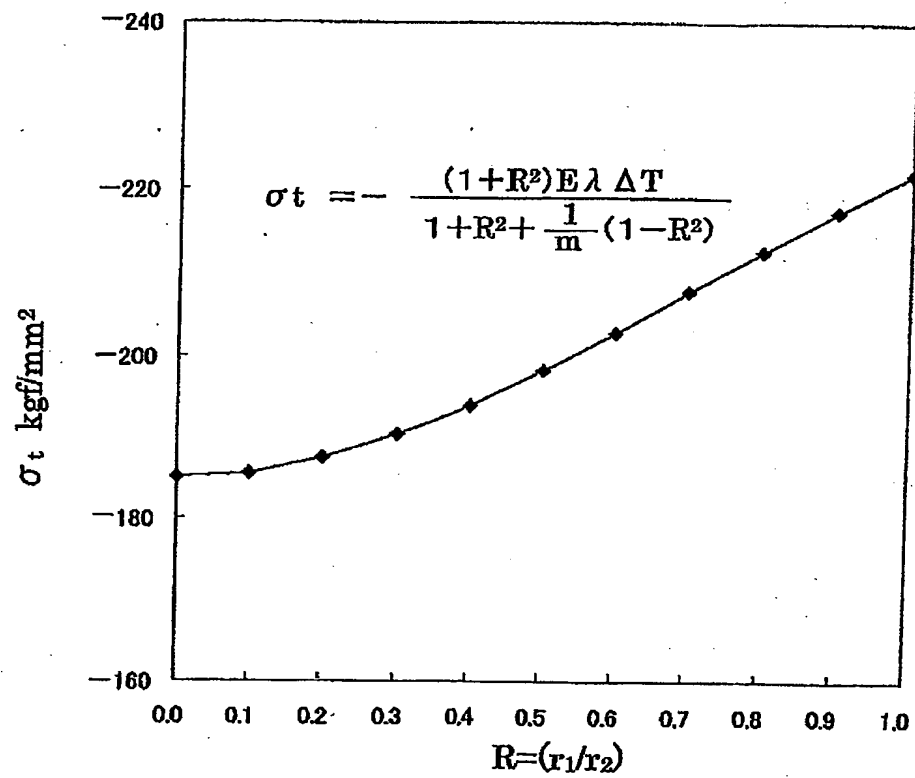


図12

13/17

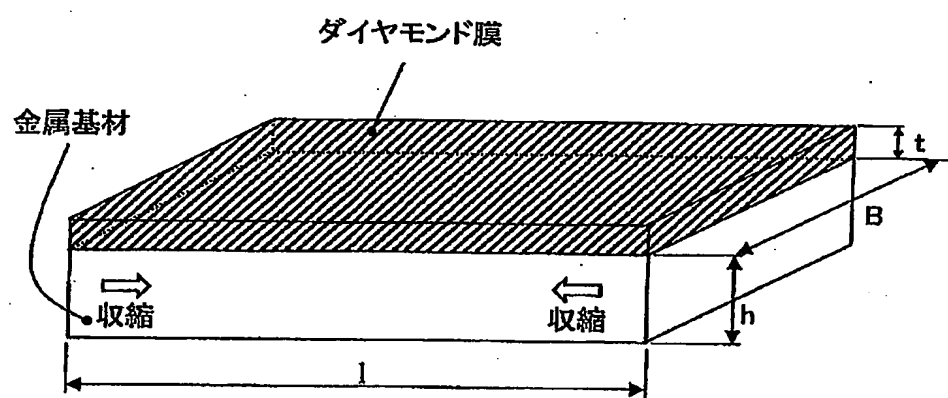


図13

14/17

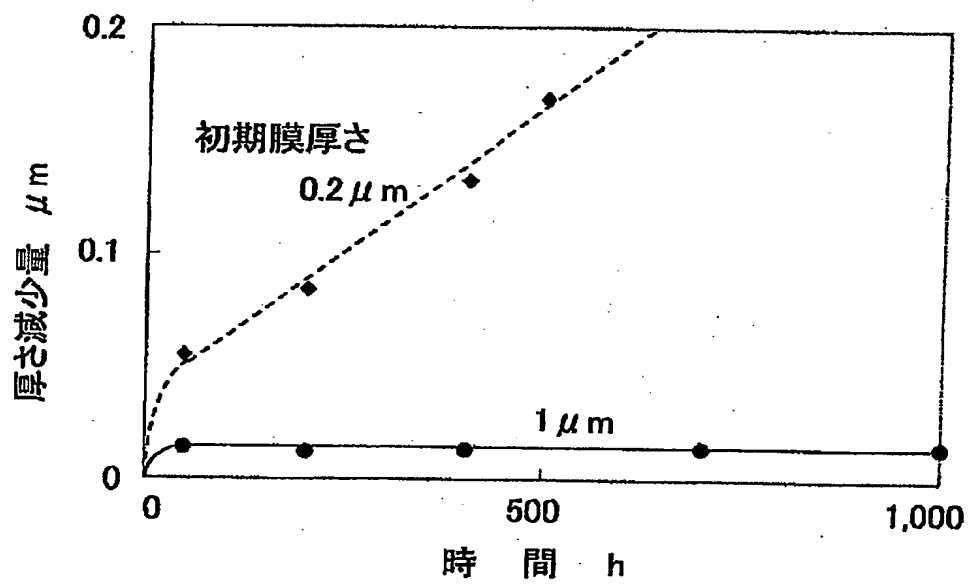


図 14

15/17

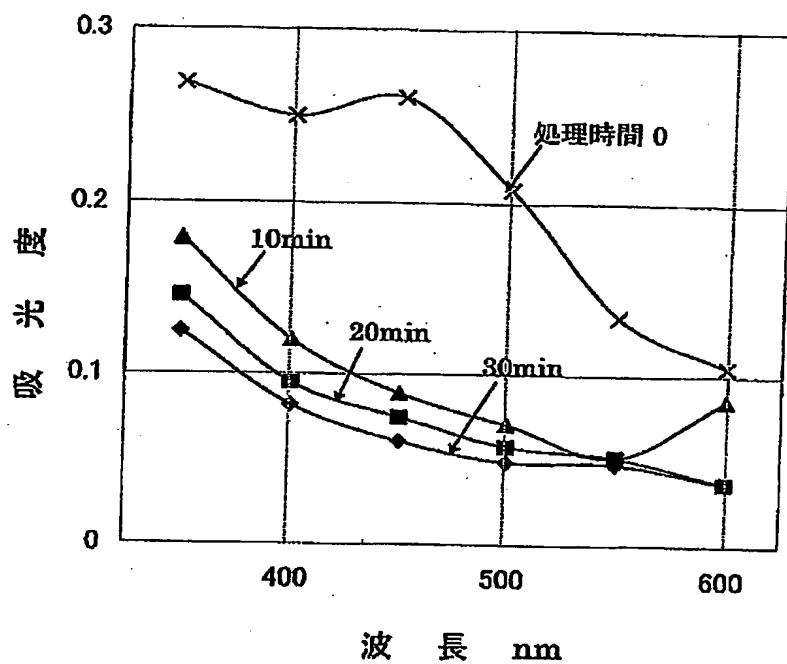


図15

16/17

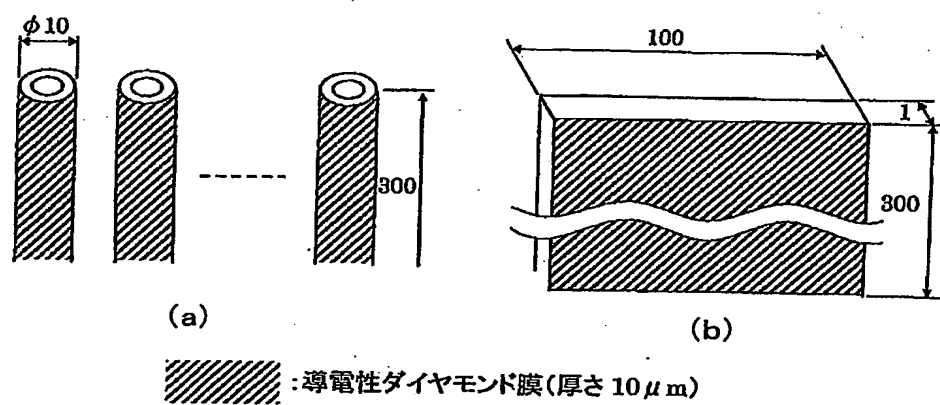


図16

17/17

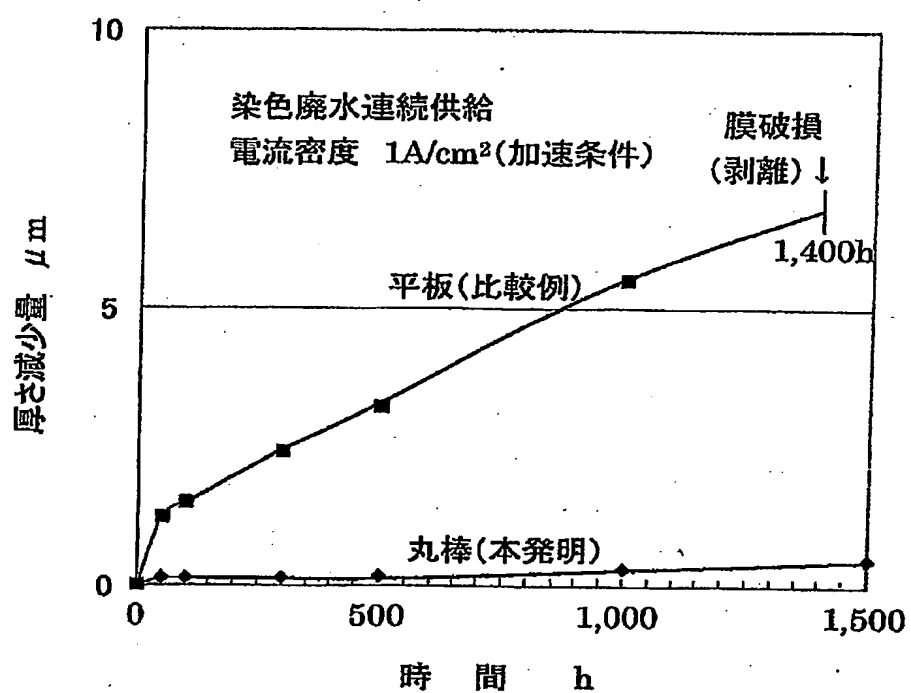


図 17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011522

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25B11/12, C02F1/461

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25B11/12, C25B11/02, C02F1/461, C01B31/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-155588 A (Permelec Electrode Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Par. Nos. [0011] to [0022] (Family: none)	1-3, 5, 6, 11-19
X	US 6306270 B1 (CSEM Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA), 23 October, 2001 (23.10.01), Column 3, line 1 to column 4, line 16; Fig. 2 & EP 1031645 A1 & FR 2790268 A	1, 3, 4, 6-10
A	JP 2004-10904 A (Permelec Electrode Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Par. Nos. [0015] to [0026] (Family: none)	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2004 (25.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.